Beitrag

zur Kenntnis der

Amidine und deren Condensationsproducte.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KÖNIGL. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

VORGELEGT VON

FRIEDRICH ESCHBAUM

AUS OBERWESEL a. RHEIN.

BERLIN.

DRUCK VON M. DRIESNER, KLOSTERSTR. 50.

1889

Gewidmet

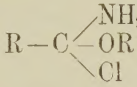
dem Andenken seines Vaters

vom

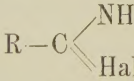
Verfasser.

Eine bequeme Darstellungsmethode der Amidine oder Amimide beruht auf einer vor Jahren von Pinner und Klein[1]) aufgefundenen Reaction.

Leitet man nach diesen Forschern in ein Gemisch gleicher Moleküle eines Säurenitrils oder Alkylcyanids und eines wasserfreien Alkohols trocknes Salzsäuregas, so nimmt das Gemisch zwei Moleküle Salzsäure auf und es entstehen vielfach sofort, oft auch erst nach längerer Zeit, krystallisirte Körper, welchen folgende Constitution zukommen muss.



Sie bilden ein Analogon zu den Amidhalogenen von Engler[2]), Henry[3]) und Pinner und Klein[4]), welche von denselben durch Addition von zwei Molekülen Halogenwasserstoff zu einem Molekül Nitril erhalten wurden und welche Wallach[5]) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide dargestellt hat.



Wie die Amidchloride sich durch ihre Unbeständigkeit auszeichnen, indem sie durch Salzsäureabspaltung leicht in Imidchloride und schliesslich in Nitrile übergehen, so sind auch die salzsauren Chloramidoäther sehr unbeständige Körper

---

[1]) A. Pinner und Fr. Klein, Ber. d. d. ch. Ges. X. 1890, XI. 3, 764, 1475, 1825 etc.

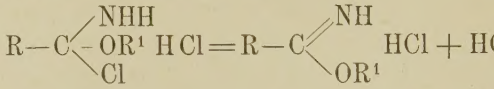
[2]) C. Engler, Zeitschr. f. Chem. 1867, 506.

[3]) L. Henry, Bull. soc. chim. (2) VII. 85.

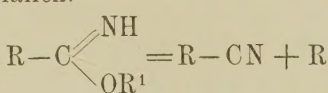
[4]) Pinner und Klein, Ber. d. d. ch. Ges. X. 1891.

[5]) Wallach, Ann. d. Chem. und Ph. 184, 1.

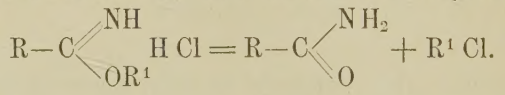
und verwandeln sich leicht durch Salzsäureabspaltung in die salzsauren Salze der Imidoäther.



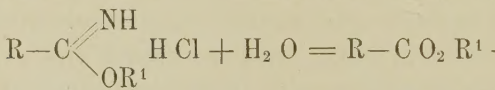
Aus ihren salzsauren Salzen sind die Imidoäther nur zum Theil in freiem Zustand dargestellt und alsdann meist in Form unzersetzt destillierbarer Flüssigkeiten gewonnen worden, welche ihre Aehnlichkeit mit den Imidchloriden noch dadurch zu erkennen geben, dass sie meist leicht in Alkohol und Nitril zerfallen.



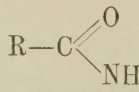
Dagegen zersetzen sich die salzsauren Salze der Imidoäther beim Erwärmen in Säureamide und Alkylchloride



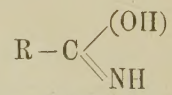
und durch Wasser in Salmiak und Säureester.



Als hypothetische Grundsubstanz der Imidoäther sind die Imidohydrate, welche den Säureamiden isomer sein würden, zu betrachten.



Säureamid

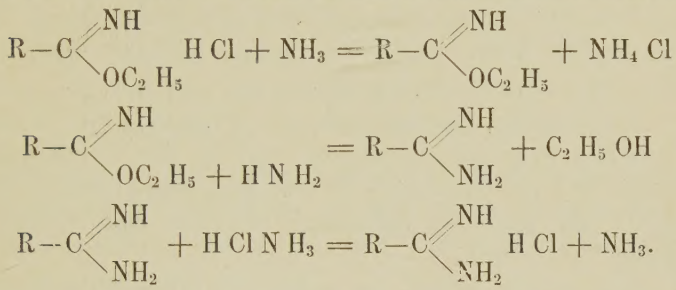


Imidohydrat.

Diese Imidoäther haben Stoff zu einer Reihe theoretischer Betrachtungen ergeben, auf die näher einzugehen, den Rahmen meiner Arbeit überschreiten würde. Von den vielen Reactionen dieser leicht veränderlichen Körperklasse sei hier nur die Bildung der Amidine näher besprochen.

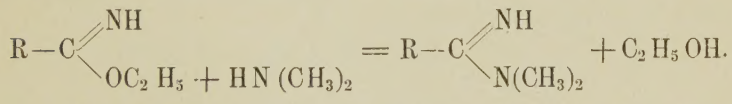
Bringt man alkoholisches Ammoniak mit einem salzsauern Imidoäther zusammen, so entsteht zuerst freier Imido-

äther und Salmiak. Jener tritt mit einem weiteren Molekül Ammoniak in Wechselwirkung, indem die Estergruppe durch die Amidogruppe ausgetauscht wird und Amidin und Alkohol erzeugt werden. Das entstandene Amidin zerlegt seinerseits als stärkere Base den Salmiak und bildet salzsaures Amidin.

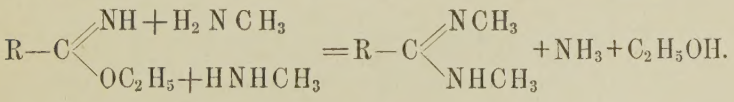


Wie Ammoniak erzeugen auch die substituirten Ammoniake, die Aminblasen, substituirte Amidine und zwar verläuft die Einwirkung der sekundären Amine auf die Imidoäther wie die des Ammoniaks.

Zwei Moleküle eines sekundären Amins treten mit einem Molekül eines salzsauren Imidoäthers in Action. Es entsteht das Aminsalz und freier Imidoäther, welch letzterer mit dem zweiten Molekül der Aminbase ein dialkylirtes Amidin bildet, in dem die beiden Wasserstoffatome der Amidgruppe ersetzt werden.



Primäre Aminbasen erzeugen ebenfalls dialkylirte Amidine, weil hierbei auch die Imidgruppe in der Weise an der Reaction sich betheiligt, dass der Wasserstoff derselben durch Alkyl ausgetauscht wird. Es reagiren also drei Moleküle der primären Base mit einem Molekül des salzsauren Imidoäthers im Sinne nachstehender Gleichung

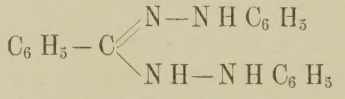


Beide eben besprochenen isomere Klassen der substituirten Amidine sind, soweit die substituirenden Gruppen der aliphatischen Reihe angehören, so starke Basen, dass sie die gleichzeitig entstehenden Salze der Aminbasen zersetzen, um ihrerseits die Chlorhydrate zu bilden, dagegen sehr schwache Basen, wenn die substituirenden Gruppen der aromatischen Reihe angehören, sodass alsdann stets die freien substituirten Amidine entstehen.

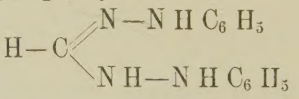
Diese beiden Isomere sind von Pinner[1]) als unsymmetrische, wenn die Substitution nur in der Amidgruppe erfolgte und als symmetrische Amidine, wenn sowohl die Amid-, als auch die Imidgruppe alkylirt sind, benannt worden.

Eine weitere Klasse von substituirten Amidinen wurde durch Einwirkung von Hydrazinen auf die Imidoäther erhalten.

Die Hydrazinen, welche als primäre Basen anzusprechen sind, reagiren wie diese auf die Imidoäther. Es entstehen symmetrisch substituirte Amidine, welche „Azidine“ benannt wurden. So wurde durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Benzimidoäther das Benzenyldiphenylazidin[2])



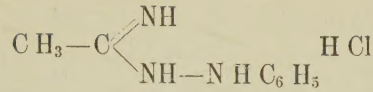
und durch Einwirkung desselben Reagens auf den Formimidoäther das Methenyldiphenylazidin[3])



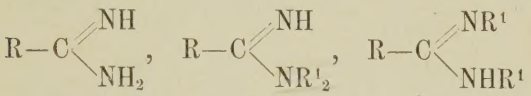
erhalten, während schon beim nächsten Homologen der letzteren Verbindung, beim Acetimidoäther die Reaction unvollständig verlief, indem das Reagens nur auf die Estergruppe reagirte und das Aethenylphenylazidin[1]) als das Hydrochlorid erzeugte.

---

[1]) Pinner, Ber. d. d. chem. Ges. XVI, 1648.
[2]) „ Ber. d. d. chem. Ges. XVII, 184.
[3]) „ Ber. d. d. chem. Ges. XVII, 2002.



Diese Amidine von der allgemeinen Formel:



leiten sich von den Säureamiden

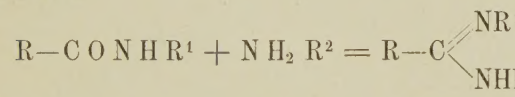
$$R-CONH_2,\quad R-CONHR^1,\quad R-CONR^1_2$$

durch Austausch des Sauerstoffs der Carbonylgruppe gegen den Imidrest = NH, bezw. = NR^1 ab, unterscheiden sich jedoch wesentlich durch ihre stark basischen Eigenschaften von den letzteren.

Die Amidine sind schon lange bekannt und stellte Strecker[2]) zuerst das Acetamidin aus Acetamid durch Entziehung eines Moleküls Säure durch Erhitzen im Salzsäurestrome dar, welches er Acediamin nannte.

$$2\ CH_3CONH_2 = CH_3C(NH)NH_2 + C_2H_4O_2.$$

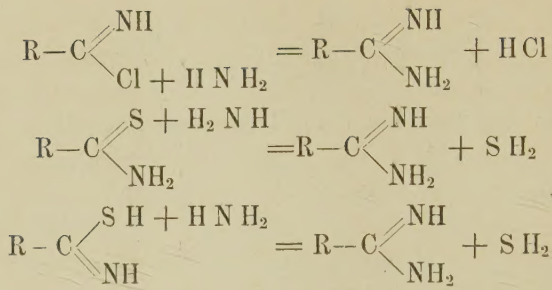
Im Jahre 1866 gab A. W. Hofmann[3]) eine Darstellungsmethode der, aromatische Radicale enthaltenden, substituirten Amidine an, durch Erhitzen der Säureamide, resp. ihrer Anilide mit aromatischen Aminen, unter Vermittelung von Phosphortrichlorid.



Zehn Jahre später stellten Wallach[4]) und Bernthsen[5]) Amidine aus Imidchloriden, Thioamiden und Imidothiohydraten oder Isothioamiden durch Behandlung mit Ammoniak oder primären Aminbasen dar.

---

[1]) Pinner, Ber. d. d. chem. Ges. XVII, 2003.
[2]) Strecker, Annal. d. Chem. u. Ph. 103, 328.
[3]) A. W. Hoffmann, Zeitschr. f. Ch. 1866, 161.
[4]) O. Wallach, Annal. d. Ch. u. Ph. 184, 121, 290.
[5]) A. Bernthsen, Annal. d. Ch. u. Ph. 184, 313.

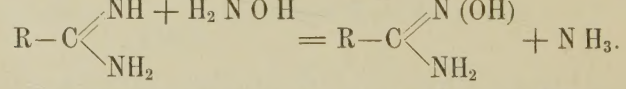


Bernthsen[1]) stellte 1878 Amidine aus den Nitrilen durch Erhitzen mit salzsauren Aminen dar. Diese Methode eignet sich wiederum nur zur Darstellung substituirter Amidine.

$$R-C\,N + N\,H_2\,R^1 = R-C\,(NH)\,N\,H\,R^1.$$

Im weiteren Verlauf seiner Arbeiten über Amidine fand Pinner, dass der Wasserstoff der typischen Gruppen ausser durch Alkoholreste auch durch Säureradicale, durch Hydroxyl, sowie andere organische Reste ersetzt werden kann und dass einzelne Amidine zur Kondensation neigen.

So erhielt genannter Forscher durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die Amidine die Oxamidine[2]). Hydroxylamin wirkt, wie aus nachstehender Gleichung ersichtlich ist, in der Weise auf die Amidine, dass es die Imidgruppe als Ammoniak abspaltet und durch den Rest = N(OH) ersetzt. Die Oxamidine entstehen wegen des Eintritts der negativen Hydroxylgruppe stets als die freien Basen.



Diese Körper sind identisch mit den von Tiemann[3]) durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrile erhaltenen Additionsprodukte, welche von ihm Amidoxime benannt sind.

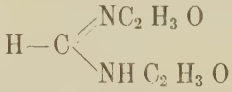
Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Amidine verläuft nur in den wenigsten Fällen einfach substituirend.

---

[1]) Bernthsen und Trompetter Ber. d. d. ch. Ges. XI, 1756.
[2]) Pinner, Ber. d. d. chem. Ges. XVII, 185.
[3]) Thiemann, Ber. d. d. chem. Ges. XVII, 128.

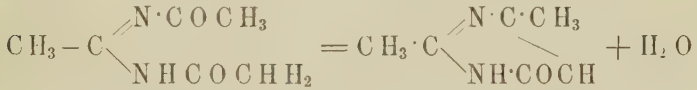
Zum grössten Theil bilden sich Kondensationsprodukte theils durch Ammoniak, theils durch Wasserabspaltung.

Einfach substituirend verläuft die Reaktion beispielsweise beim Formamidin[1]), wo das Diacetylformamidin



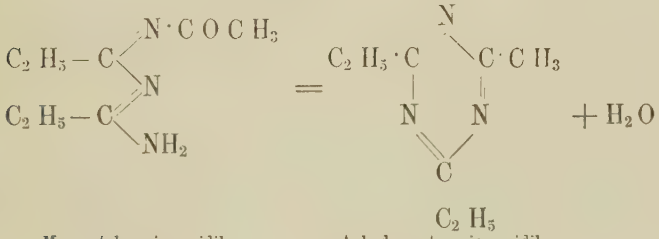
neben einem acetylirten Kondensationsprodukte $C_8 H_{11} N_3 O_3$ (Triacetylformamidil) erhalten wurde.

Acetamidin[2]) lieferte zwei Kondensationsprodukte, das Anhydrodiacetylacetamidil $C_8 H_{11} N_3 O$ und das Anhydrodiacetylacetamidin von der Zusammensetzung $C_6 H_8 N_2 O$. Auf letztere Verbindung, welche Pinner durch Wasseraustritt aus dem Diacetylacetamidin erklärt und ringförmige Bindung annimmt, werden wir später zurückkommen.



Diacetylacetamidin. Anhydrodiacetylacetamidin.

Propionamidin[3]) liefert das Anhydroacetpropionamidil $C_8 H_{13} N_3$, welches durch Wasserabspaltung aus dem Monacetylpropionamidil zu erklären ist.

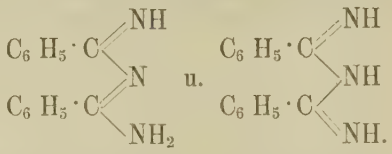


Monacetylpropionamidil. Anhydroacetpropionamidil.

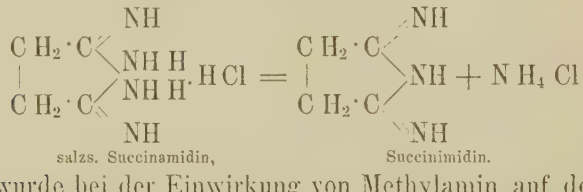
Durch Zusammentritt zweier Moleküle unter Ammoniakaustritt entsteht beim Benzamidin ein Körper $C_{14} H_{13} N_3$, der sich mit aller Sicherheit als Dibenzimidin[4]) erwies, wobei allerdings noch unentschieden blieb, ob sich das Ammoniak

[1]) Pinner, Ber. d. d. chem. Ges. XVII, 171.
[2]) „ Ber. d. d. chem. Ges. XVII, 173.
[3]) „ Ber. d. d. chem. Ges. XVII, 178.
[4]) „ Ber. d. d. chem. Ges. XVI, 1659.

aus zwei Amid oder einer Amid und einer Imidgruppe abspaltet. Es sind somit beide nachstehende Formelndenkbar.



In derselben Weise, wie beim Benzamidin durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, findet beim Succinamidin schon durch blosses Umkrystallisiren aus Wasser Kondensation statt. Es entsteht Succinimidin[1])

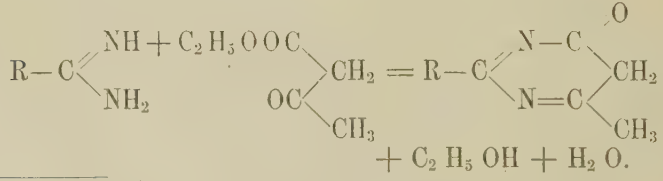


salzs. Succinamidin, Succinimidin.

und wurde bei der Einwirkung von Methylamin auf den Succinimidoäther nicht das erwartete Tetramethylsuccinamidin, sondern das Dimethylsuccinimidin[2]) erhalten. Es war also hier die Kondensation noch leichter von Statten gegangen.

Das Capronamidin[3]) endlich zerfällt durch Essigsäureanhydrid einfach in Nitril und Ammoniak.

Eine weitere Klasse interessanter Derivate erhielt Pinner durch Einwirkung von Acetessigester auf die Amidine. Bei dieser Reaction bilden sich durch Austritt von Wasser und Alkohol Kondensationsproducte, in denen nach der heutigen chemischen Anschauung ringförmige Bindung anzunehmen ist. Nachstehende Formel würde den Verlauf der Reaction wiedergeben.

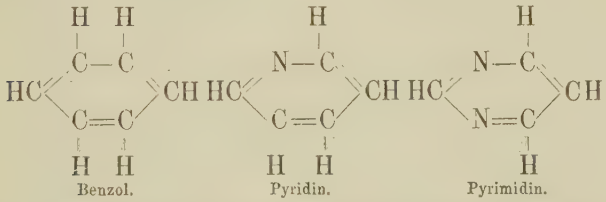


[1]) Pinner, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 362.
[2]) „ Ber. d. d. chem. Ges. XVI, 362.
[3]) „ Ber. d. d. chem. Ges. XVII. 175.

Aber das Vermögen dieser Körper sowohl mit Basen, als mit Säuren Salze zu bilden, brachte Pinner schon bald zu der Vermuthung, dass eine Hydroxylgruppe in den neuen Körpern enthalten sei, welche Annahme durch eine molekulare Umlagerung, durch welche auch, wie beim Benzol und Pyridin abwechselnd doppelte und einfache Bindung anzunehmen wäre, zu erklären ist.

Der Beweis dieser Vermuthung wurde durch Herstellung einer grossen Anzahl von Derivaten, welche nachstehend zum Theil Erwähnung finden sollen, geführt.

Diese Körperklasse wurde von ihrem Entdecker Pyrimidine[1]) genannt, weil sie zum Pyridin in derselben Beziehung stehen, wie letzteres zum Benzol. Während man sich das Pyridin als ein Benzol, in dem ein C H Rest durch N substituirt ist, denken kann, kann man sich den Pyrimidinkern als ein Pyridin vorstellen, in dem ein in Metastellung zum Stickstoff befindliches C H durch N ersetzt ist. Der Typus dieser Verbindungen wäre also folgender:



Alle bis jetzt verwendeten Amidine, mit Ausnahme des Formamidins lieferten beim Versetzen ihrer Chlorhydrate mit äquimolekularen Mengen Acetessigester und Natriumhydrat Kondensationsprodukte und ist das Nichtgelingen der Reaktion beim Formamidin darauf zurückzuführen, dass die freie Base überhaupt nicht existenzfähig ist, sondern im Entstehungsmomente in Blausäure und Ammoniak zerfällt. Als Produkte der Einwirkung wurden ein Cyan & Crotonsäureäthylester[2]) und ein Amido & Crotonsäureester erhalten. Es hatten

[1]) Pinner, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 760.
[2]) Pinner, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 2846.

also die Componenten des Formamidins auf den Acetessigester eingewirkt.

Wie schon bemerkt gehen die Pyrimidine sowohl mit Säuren, als mit Metallen Verbindungen ein und sind eine grosse Menge von Salzen dargestellt worden.

Während jedoch die Metallsalze bis jetzt nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden konnten, wie das Phenylmethyloxypyrimidinsilber[1]), sind Säuresalze von allen Pyrimidinen bekannt. Aber auch diese gelingen nicht immer. So hinterliessen beim Eindampfen die mit Salzsäure und Schwefelsäure versetzten Lösungen des Phenylmethyloxypyrimidins die unverbundene Base, während sie ein Platindoppelsalz[2]) lieferte.

Das aus Propionamidin und Acetessigester bei 160° C schmelzende Äthylmethyloxypyrimidin gab dagegen ein Hydrochlorid, was sich sogar neben der freien Base bei ihrer Darstellung bildete[3]).

Pikrate und Dichromate sind von mehreren Pyrimidinen bekannt, so von Phenylmethyloxypyrimidin[4]) und von Tolylmethyloxypyrimidin[5]).

Mit Essigsäureanhydrid und trocknem Natriumacetat gekocht, liefern die Pyrimidine Acetylderivate, so das bei 40—41° schmelzende Phenylmethyloxacetylpyrimidin[6]) von der Zusammensetzung $C_{11}\,H_9\,N_2\,O_1\,C_2\,H_3\,O$. Die Existenz von Acetylverbindungen spricht auch sehr für die Gegenwart der Hydroxylgruppe.

Gegen die gewöhnlichen Oxydations- und Reduktionsmittel verhielten sich die Pyrimidine entweder indifferent oder es trat Zerfall des Moleküls ein. Doch gelang es durch langsame Destillation mit Zinkstaub aus dem Phenylmethyloxy-

---

[1]) Pinner, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 2848.
[2]) „ Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 760.
[3]) „ Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 2847.
[4]) „ Ber. d. d. chem. Ges. XVIII. 761.
[5]) „ Glock, Inauguraldiss. Erlangen.
[6]) Pinner, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 762.

pyrimidin die sauerstofffreie Base, das Phenylmethylpyrimidin[1]) zu gewinnen.

Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid gehen die Oxypyrimidine in sauerstofffreie Körper über, in denen die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt ist. So wurde aus dem Phenylmethyloxypyrimidin das bei 71° C schmelzende Phenylmethylchlorpyrimidin[2]) C_{11} H_9 N_2 Cl gewonnen.

Auch Brom kann in den Pyrimidinkern eingeführt werden. Dargestellt sind das Phenylmethylbromoxypyrimidin[3]) und das Aethylmethylbromoxypyrimidin[4]), welche durch Einwirkung von Brom auf die betreffenden Pyrimidine erhalten wurden.

Das Brom der Bromoxypyrimidine ist jedoch, wie in den Benzolkern eingeführte Halogene, inaktiv, während das die Hydroxylgruppe substituirende Chlor der Chlorpyrimidine sowohl durch positive, als durch negative Reste ziemlich leicht austauschbar ist. Beispielsweise wurden durch Einwirkung von Anilin und Ammoniak das Phenylmethylpyrimidinanilid[5]) und das Phenylmethylamidopyrimidin[6]) erhalten, von welchen Verbindungen auch mehrere Säuresalze existiren.

Durch Behandeln mit Alkoholaten werden die Chlorpyrimidine in die Aether der Pyrimidine verwandelt.

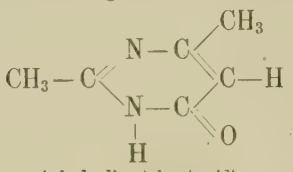
Auch die Darstellung von Dioxypyrimidinen durch Verwendung von Malonsäureester, statt des Acetessigesters wurde versucht, aber als Reaktionsprodukte wurden nur die Malonate der Amidine erhalten[7]).

Es sei noch bemerkt, dass Pinner schon lange bevor er die Einwirkung des Acetessigesters auf die Amidine studirte, diesen Kondensationsprodukten ähnliche und isomere Körper in Händen hatte.

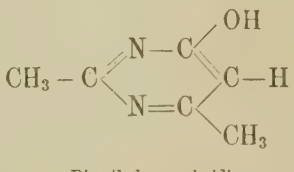
---

[1]) Pinner, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 2849.
[2]) „ Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 762.
[3]) „ Ber. d. d. chem. Ges. XX, 2361.
[4]) „ Ber. d. d. chem. Ges. XX, 2362.
[5]) „ Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 2852.
[6]) „ Ber. d. d. chem. Ges. XX, 2362.
[7]) „ Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 763.

So ist das aus Acetamidin und Essigsäureanhydrid erhaltene bei 253°C schmelzende Anhydrodiacetylacetamidin[1]) ein Isomeres des aus derselben Base durch Einwirkung von Acetessigester gewonnenen bei 192°C schmelzenden Dimethyloxypyrimidins[2]). Die Constitution der beiden Körper, deren gemeinschaftliche Bruttoformel $C_6 H_8 N_2 O$ ist, ist wahrscheinlich folgende:



Anhydrodiacetylacetamidin.



Dimethyloxypyrimidin.

Die allgemeine Gültigkeit der vorstehend besprochenen Reaktionen wurde durch die eingehende Untersuchung zahlreicher Nitrile festgestellt. Nur bei den Oxynitrilen schien die Umsetzung nicht glatt zu verlaufen, wenigstens waren bei der Untersuchung des Phenyl- & oxycrotonitrils statt der erwarteten Verbindungen nur harzige Produkte erhalten worden. Um die hier vorliegenden Verhältnisse klar zu legen, unternahm ich es, auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Pinner, die Nitrile der beiden einfachsten Oxysäuren der aliphatischen und aromatischen Reihe nach dieser Richtung zu untersuchen und theile nachstehend die Resultate mit.

---

[1]) „ Ber. d. d. chem. Ges. XVII, 173.
[2]) „ Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 2847.

Bereitung des Ausgangsmaterials.

Das Nitril der Milchsäure habe ich in fertigem Zustande aus der chemischen Fabrik von Kahlbaum in Berlin bezogen, dagegen das Mandelsäurenitril zum grössten Theil mir selbst nach den Angaben von Spiegel[1]) Tiemann und Friedländer[2]) und C. Beyer[3]) bereitet.

Zu molekularen Mengen von mit Wasser befeuchtetem Cyankalium und mit Aether verdünntem käuflichem Benzaldehyd tröpfelte ich unter Schütteln die zur Zersetzung des Cyankaliums nöthige Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1,15, während welcher Operation für nöthige Kühlung Sorge getragen wurde.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die ätherische Schicht von der wässerigen und der Salzmasse getrennt. Erstere, welche das gebildete Cyanhydrin enthielt, wurde entwässert. Sie hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers das Nitril als ein gelbes Oel, welches ich zur Darstellung des bereits von Beyer[4]) beschriebenen salzsauren Phenyloxyacetimidoäthers durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in molekulare Mengen des Nitrils und absoluten Alkohols benutzte. Den so gewonnenen Imidoäther befreite ich zunächst durch mehrtägiges Stehen über Natronhydrat von dem grössten Theil der Salzsäure und stellte daraus durch mehrtägiges Digeriren mit alkoholischem Ammoniak das ebenfalls von Beyer[5]) bereits beschriebene Amidin dar. Nachdem der gebildete Salmiak zum grössten Theil verschwunden war, wurde die tief dunkel gefärbte Flüssigkeit mit Aether versetzt und das mit dem Salmiak ausgefallene Phenyloxyacetamidinchlorhydrat aus Wasser, in dem es im Verhältniss zum Salmiak schwer löslich ist, umkrystallisirt.

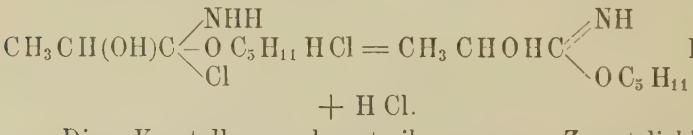
[1]) Spiegel Ber. d. d. chem. Ges. XIV, 239.
[2]) Tiemann und Friedländer Ber. chem. Ges. XIV, 1967.
[3]) C. Beyer Journ. f. pr. Chem. (2) 31, 383.
[4]) „ Journ. f. pr. Chem. (2) 31, 384.
[5]) Beyer Journ. f. pr. Ch. (2) 31, 387.

Die Eigenschaften dieses Mandelsäureamidins fand ich mit den von Beyer angegebenen übereinstimmend.

Lactimidoisoamylesterchlorhydrat.

Jn ein Gemisch molekularer Mengen Milchsäurenitrils und Gährungsamylalkohols wurde unter guter Kühlung durch Schwefelsäure getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Die leicht bewegliche Mischung ging während des Einleitens in einen dicken bräunlichen, bei einigen Darstellungen röthlich gefärbten Syrup über. Die Reactionsmasse, welche sich beim Herausnehmen aus der Eiskühlung sehr schnell unter starker Erwärmung zersetzt, wurde noch mehrere Stunden gut verschlossen gekühlt, um dann, in eine Schale gegossen, über Natronhydrat im Trockenraum stehen zu bleiben.

Dabei bilden sich an der Oberfläche drusenartige Krystallcomplexe aus dünnen Nadeln, die bald die ganze Flüssigkeit durchsetzen, bis die Masse unter beständiger Salzsäureabgabe in einen dicken Krystallbrei übergegangen ist. Es zerfällt der zuerst gebildete salzsaure Chloramidoäther in Salzsäure und salzsauren Imidoäther.



Diese Krystallmasse konnte ihrer grossen Zersetzlichkeit wegen keiner weiteren Reinigung unterzogen werden. Sie wurde nur im Vacuum über Natronhydrat und Schwefelsäure zur vollständigen Trockne gebracht und analysirt.

Analyse:

I. 0,1845 gr Subst. gaben 0,1384 gr Ag Cl = 0,03424 Cl = 18,55 % Cl.

II. 0,1990 gr Subst. gaben bei t = 21° C, B = 756 mm 13,6 CC N = 0,01539928 gr N = 7,73 % N.

Theorie.				Versuch. I	Versuch. II
C_8	96	=	49,10		
H_{18}	18	=	9,21		
N	14	=	7,16		7,73
O_2	32	=	16,37		
Cl	35,5	=	18,16	18,55	
	95,5		100,00		

Die Analyse ergab, dass das erwartete Hydrochlorid des Imidoamylesters der Aethylidenmilchsäure vorlag.

Dieser salzsaure Imidoäther ist eine sehr hygroskopische Substanz, die leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Aether ist.

Mit Wasser zersetzt er sich zu Milchsäureisoamylester und Salmiak.

$$CH_3CHOHC\begin{cases}NH\\ OC_5H_{11}\end{cases} HCl + H_2O$$
$$= CH_3CHOHCO_2C_5H_{11} + NH_4Cl.$$

Jener zerfällt mit einem weiteren Molekül Wasser zu Milchsäure und Amylalkohol.

$$CH_3CHOHCOOC_5H_{11} + HOH = CH_3CHOHCO_2H + C_5H_{11}OH.$$

Diese Zersetzung des Imidoäthers geht schon durch freiwillige Wasseranziehung, selbst im Exicator vor sich.

Der salzsaure Lactimidoisoamylester schmilzt bei 69° C, indem er gemäss der bei den Imidoäthern ganz allgemein geltenden Reaktion in Amylchlorid und Lactamid sich zersetzt. Ganz reine Substanz würde wahrscheinlich bei 71° C, dem Schmelzpunkt des Lactamids, schmelzen.

$$CH_3 \cdot CHOHC\begin{cases}NH\\ OC_5H_{11}\end{cases} HCl = CH_3CHOHCONH_2 + C_5H_{11}Cl.$$

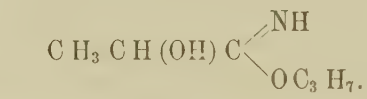
Das Lactimidoisoamylesterhydrochlorid hält sich kurze Zeit unverändert, aber schon nach vier Wochen bemerkte

ich, dass ein grösserer Vorrath desselben sich sogar im Exsiccator unter Abscheidung von Salmiak und Lactamid zersetzt hatte.

Mit Platinchlorid bildet die Substanz, entgegengesetzt den übrigen salzsauern Imidoäthern, kein Doppelsalz.

Alle mit Platinchlorid in absolut alkoholischen Lösungen erhaltenen Niederschläge erwiesen sich durch die Krystallform als auch durch die Analyse als Platinsalmiak.

Lactimidopropylester.



Zur Herstellung des Hydrochlorids dieser Verbindung verfuhr ich in derselben Weise, wie beim Lactimidoamylester, abgesehen davon, dass statt Amylalkohol Propylalkohol verwendet wurde.

Die Substanz krystallisirt in Drusen aus langen farblosen Nadeln, schmilzt bei 68—69° C und ist zersetzlicher als die Amylverbindung.

Schon nach wenigen Tagen war eine schöne Krystalldruse, welche ich in ein Rohr eingeschmolzen hatte, in eine Flüssigkeit und einen weissen Bodensatz übergegangen, welcher sich durch die Lupe als Lactamid und etwas Salmiak erwies. Auch die von mir mit frischer Substanz ausgeführten Analysen deuten darauf hin, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Zersetzung in sich verflüchtigendes Propylchlorid und Lactamid ununterbrochen erfolgt.

Analyse:

I. 0,5538 gr Subst. gaben 0,4574 gr Ag Cl = 0,11315 gr Cl = 20,43 % Cl.

II. 0,2034 gr Subst. gaben bei t = 20° C, B = 760 mm 15,3 CC N = 0,01750473 gr N = 8,66 % N.

	Theorie.		Versuch.	
			I	II
C_6	72	= 42,98		
H_{14}	14	= 8,36		
O_2	32	= 19,11		
N	14	= 8,36		8,66
Cl	35,5	= 21,19	20,43	
	167,5	100,00		

Ueber die niederen Imidoäther der Milchsäure.

In derselben Weise, wie der Propyl- und Amyläther wurde auch die Methyl und Aethylverbindung zu bereiten versucht.

Jedoch sind diese Verbindungen so zersetzlich, dass es trotz aller Vorsichtsmassregeln nicht gelang, sie analysenrein zu bekommen.

Beim Methyläther findet anscheinend schon während des Einleitens der Salzsäure eine Zersetzung statt, denn die Flüssigkeit erstarrt plötzlich zu einer weissen strahlich krystallinischen Masse, welche in der Analyse einen Chlorgehalt von 19,03 bezw. 18,60 % zeigte, während das Lactimidomethylesterhydrochlorid der Berechnung nach 25,44 % Cl enthält. Wahrscheinlich hat bereits Zersetzung durch die Reactionswärme in Lactamid und entweichendes Methylchlorid stattgefunden.

Den Aethylester erhielt ich als eine schmierige farblose Masse, die schwer erstarrte. Statt 23,1 % Cl fand ich nur 19,13 %.

Auch durch die Platindoppelsalze kam ich zu keinem besseren Resultat, da ich nur Platinsalmiak erhielt.

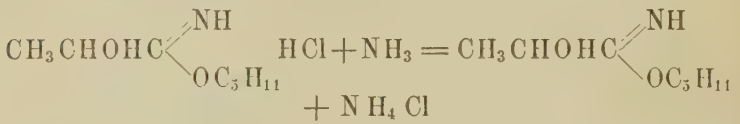
Die Zersetzlichkeit ist also bei den niedrigsten Imidoäthern der Milchsäure am grössten. Nur die Amylverbindung ist ein einigermassen haltbarer Körper.

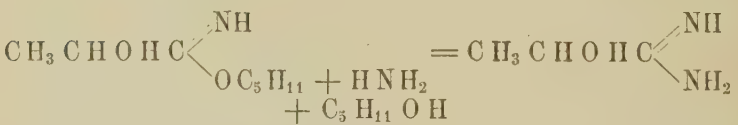
Lactamidin.

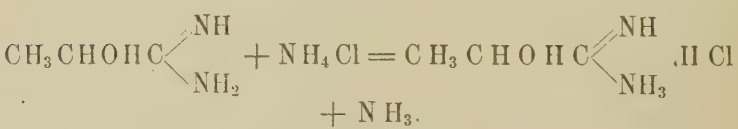
In eine concentrirte alkoholische Lösung von Ammoniak wurde unter Kühlung das salzsaure Salz des Lactimidoamylesters unter beständigem Schütteln eingetragen. Die Temperatur stieg auf etwa 30° C und das ganze Gefäss war mit einem Brei von kurzen farblosen Nadeln, untermischt mit Salmiakkrystallen, angefüllt.

Ueberlässt man das Gemisch im verschlossenen Gefässe sich selbst, so verschwindet der Salmiak mehr und mehr, bis nach acht Tagen nur noch Spuren vorhanden sind.

Die Reaction verläuft in drei Abtheilungen, erstens, Bildung des freien Imidoäthers und Salmiaks, zweitens Bildung des Amidins und drittens Umsetzung des Amidins und Salmiaks zu salzsaurem Amidin und Ammoniak.







Zur Trennung des Amidins von dem sich als Nebenprodukt stets bildenden Amid, versetzte ich die Reactionsmasse mit Aether, der das Amidinhydrochlorid mit dem Salmiak vollständig ausfällt, während das Amid im Aether gelöst bleibt.

Zur Entfernung des Salmiaks wurde der Niederschlag, nachdem er über Schwefelsäure getrocknet und der anhaftende Amylalkohol durch halbstündiges Liegen der exsiccatortrocknen Substanz im Wassertrockenschrank entfernt war, mit kaltem absolutem Alkohol so oft ausgezogen, bis der Rückstand sich unter dem Mikroskop als reiner Salmiak erwies. Die Aus-

züge wurden im Vacuum zur Krystallisation gebracht und die Krystalle noch einmal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Die so erhaltene Substanz erwies sich nach dem Trocknen bei 100° C, der Analyse unterworfen, als das erwartete Lactamidinhydrochlorid.

Analyse:

I. 0,0840 gr Subst. gaben bei t 20° C, B 757 mm 16,4 cc N = 0,01848257 gr N = 22,23 % N.

II. 0,0761 gr Subst. gaben bei t = 20°, B = 756 mm 15,1 CC N = 0,0171838 gr N = 22,57 % N.

III. 0,0719 gr Subst. gaben 0,0834 gr Ag Cl = 0,020632 gr Cl. = 28,70 % Cl.

Theorie.		Versuch.		
		I	II	III
C_3 36	= 28,91			
H^9 9	= 7,23			
O 16	= 12,86			
N_2 28	= 22,49	22,23,	22,57	
Cl 35,5	= 28,51			28,70
124,5	100,00			

Das salzsaure Lactamidin stellt farblose, flache rosettartig gruppirte Nadeln dar, die bei 171° C schmelzen.

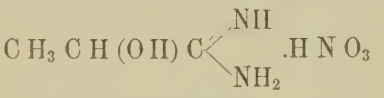
Es ist schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heissem absolutem Alkohol, sehr leicht dagegen in Wasser, ohne jedoch hygroskopisch zu sein, unlösslich in Aether, Benzol und Petroleumäther.

Das Platindoppelsalz wurde aus wässeriger und aus absolut alkoholischer Lösung darzustellen versucht, aber die erhaltenen Produkte stellten sich alle als Platinsalmiak heraus.

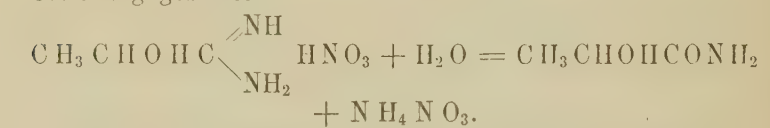
Auch mit Natriumplatinchlorid wurden Versuche in wässeriger und in absolut alkoholischer Lösung gemacht und im letzteren Falle der Niederschlag zur Entfernung des gebildeten Kochsalzes mit Wasser gewaschen. Da auch die Analysen der so erhaltenen Substanzen stets auf reinen Platin-

salmiak stimmten, dürfte die Nichtexistenzfähigkeit des Lactamidinplatindoppelsalzes erwiesen sein.

Lactamidinnitrat.



Molekulare Mengen Lactamidinhydrochlorid und Silbernitrat wurden in alkoholischer Lösung zusammengebracht, das enstandene Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Der Trockenrückstand wurde in absolutem Alkohol aufgenommen. Beim Verdunsten dieser Lösung im Vacuum schieden sich grosse Krystalle in Körnerform ab, während eine gelblich gefärbte Mutterlauge zurückblieb, die zum grössten Theil aus Lactamid und Ammoniumnitrat bestand. Diese Nebenproducte hatten sich aus Lactamidinnitrat unter Wasseraufnahme im Sinne nachstehender Gleichung gebildet.



Das Lactamidinnitrat bildet farblos durchsichtige luftbeständige Krystalle, die sich sehr leicht in Wasser und in Alkohol lösen, bei 78° C weich werden um bei 84° C vollständig zu schmelzen.

Salpetersäurebestimmung:

I. 0,1117 gr Subst. gaben nach der Schulze-Tiemann'schen Methode bei t = 17° C, B = 768 mm 17,2 CC N O = 16,06 CC N O bei t 0° u. B 760 mm = 40,54 % HNO_3

II. 0,1088 gr Subst. gaben bei t = 14° C, B = 761 mm 17,0 CC NO = 15,93 cc NO, b. 0° 760 mm = 0,0449226 gr HNO_3 = 41,28 % HNO_3.

Theorie.			Versuch	I	II
$C_3 H_8 N_2 O$	88	= 58,28			
HNO_3	63	= 41,72		40,54	41,28
	151	100,00			

Elementaranalyse:

I. 0,3100 gr Subst. gaben 0,2654 gr CO_2 = 0,072381 C = 23,32 % C und 0,1790 gr H_2O = 0,019888 gr H = 6,41 % H.

II. 0,0987 gr Subst. gaben bei t = 12° C, B = 766 mm 23,2 CC N = 0,02776112 N = 28,12 % N.

Theorie.		Versuch.	
		I	II
C_3 36	= 23,84	23,32	
H^9 9	= 5,96	6,41	
O_4 64	= 42,38		
N_3 42	= 27,82		28,12
151	100,00		

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lactamidin.

Molekulare Mengen Lactamidinhydrochlorids und geschmolzenen essigsauren Natrons wurden mit so viel Essigsäureanhydrid versetzt, dass ein dicker Brei entstand. Die Mischung wurde zum gelinden Sieden erhitzt und kurze Zeit darin erhalten.

Nach Verjagung des überschüssigen Essigsäureanhydrids, durch Ueberführung desselben in Essigester mittelst absoluten Alkohols, hinterblieb, nach Entfernung des ausgeschiedenen Kochsalzes und Verdunsten des Alkohols, eine schmierige Masse, die an der Luft Essigsäure abgab und verharzte, so dass ich kein fassbares Product erhielt.

Dagegen gelang es, aus dem dem Lactamidin entsprechenden Derivat der aromatischen Reihe, dem Phenyloxyacetamidin, dessen Darstellung bei Beschreibung des Ausgangsmaterials besprochen ist, mit Essigsäureanhydrid ein fassbares Product zu bekommen, die

Diacetylverbindung des Phenyloxyacetamidins.

Aequivalente Mengen salzsauern Mandelsäureamidins und geschmolzenen Natriumacetats wurden mit Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde am Rückflusskühler zum gelinden Sieden

erhitzt. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wurde mittelst absoluten Alkohols in Essigäther übergeführt, das entstandene Kochsalz abfiltrirt und das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Es hinterblieb eine schmierige Masse, die stark nach Essigsäure roch. Sie wurde in Benzol gelöst und mit Petroleumäther ausgefällt. Dieser Niederschlag war gelbbraun gefärbt und gab in der Luft beständig Essigsäure ab. Beim Kochen dieser Masse mit absolutem Alkohol konnte der Geruch nach Essigäther wahrgenommen werden und gelang es durch Ausfrierenlassen der alkoholischen Lösung ein beständiges farbloses Product zu erzielen, während im Alkohol eine harzige Masse gelöst blieb.

Diese Krystalle wurden bis zum constanten Schmelzpunkt aus absolutem Alkohol umkristallisirt und nach dem Trocknen bei 100° C analysirt.

Durch die Analyse stellte sich heraus, dass ein Mandelsäureamidin vorlag, in welchem zwei Wasserstoffe durch Acetylreste ersetzt sind.

Elementaranalyse:

I. 0,2071 gr Subst. gaben 0,4636 gr C O_2 = 0,126436 gr C = 61,05 % C u. 0,1188 gr. H_2O = 0,013200 H = 6,37 % H.

II. 0,1078 gr Subst. gaben bei t = 15° C, B = 765 mm 11,0 CC N = 0,0129701 gr N = 12,03 % N.

	Theorie.		Versuch.	
			I	II
C_{12}	144 =	61,54	61,05	
H_{14}	14 =	5,98	6,37	
O_3	48 =	20,51		
N_2	28 =	11,97		12,03
	234	100,00		

Die Diacetylverbindung des Phenyloxyacetamidins stellt farblose luftbeständige mikroskopische Krystalle dar, die bei 210° C schmelzen, leicht löslich sind in heissem Alkohol und Benzol, unlöslich in Aether und Petroleumäther.

Wie es scheint, waren in der ursprünglichen Substanz drei Acetylgruppen, von denen jedoch die eine so lose gebunden war, dass die Substanz durch Feuchtigkeitsanziehung sich in Essigsäure und in die Diacetylverbindung zersetzte.

$$C_6H_5CHOC_2H_3OC\begin{cases}NC_2H_3O\\NHC_2H_3O.\end{cases}+H_2O=C_{12}H_{14}O_3N_2+C_2H_4O_2.$$

Ob der Wasserstoff der Hydroxylgruppe oder der der Amidogruppe oder endlich der der Imidgruppe wieder für die sich abspaltende Acetylgruppe eintritt, muss unentschieden bleiben.

Symmetrisches Dimethyl-Lactamidin.

$$CH_3CH(OH)C\begin{cases}NCH_3\\NHCH_3.\end{cases}$$

In eine alkoholische Lösung von je drei Molekülen Methylamin wurde je ein Molekül salzsaurer Milchsäureimydoamylester unter Schütteln eingetragen. Es entstand eine klare Lösung, aus der sich nach etwa vierzehn Tagen an der Gefässwandung reichliche Krystalle abgeschieden hatten, die abfiltrit und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt wurden.

Der so erhaltene Körper stellt alsdann rhombische wasserhelle, wohl ausgeprägte Krystalle dar, die ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Wasser sich lösen und bei 215° C schmelzen.

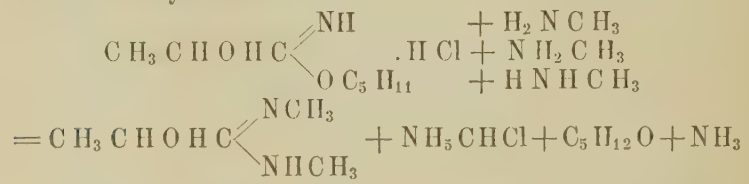
Elementaranalyse:

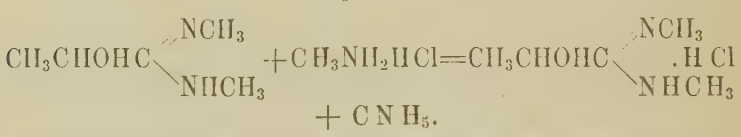
I. 0,0826 gr Subst. gaben 0,0784 Ag Cl = 0,01939 Cl = 23,47 % Cl.

II. 0,1118 gr Subst. gaben bei t = 21° C, B = 749 mm 18,2 C C N = 0,02041312 gr N = 18,25 % N.

	Theorie.			Versuch.	
				I	II
C_5	60	=	39,35		
H_{13}	13	=	8,52		
O	16	=	10,49		
N_2	28	=	18,36		18,25
Cl	35,5	=	23,28	23,47	
	152,5		100,00		

Die Einwirkung hatte in der Weise stattgefunden, dass das Methylamin aus dem salzsauren Imidoäther, den Imidoäther frei machte. Die beiden andern Moleküle der Aminbase setzten sich alsdann mit der Imid- und Estergruppe des Milchsäureimidoäthers, unter Bildung von Ammoniak und Amylalkohol, zu dem symmetrischen Lactamidin um. Das freie Amidin zersetzt das gebildete Methylaminsalz und bildet selbst das Hydrochlorid.



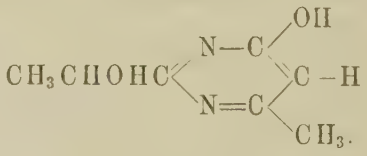


Auch das Isomere dieses Körpers, das unsymmetrische Dimethyl-Lactamidin von der Zusammensetzung $CH_3CHOHC(NH)N(CH_3)_2$ versuchte ich aus Dimethylamin und Lactimidoäther darzustellen. Als fassbares Product wurde jedoch nur salzsaures Dimethylamin erhalten. Auch durch die Platindoppelsalze kam ich zu keinen besseren Resultaten, da ich nur Platindimethylammonium erhielt.

Versuche, Derivate mittelst Piperidin und mittelst Phenylhydrazin zu gewinnen, führten zu keinem positiven Resultat.

Einwirkung von Acetessigester auf Lactamidin.

Aus dem Lactamidin versuchte ich mit Acetessigester das als Oxaethylmethyloxypyrimidin zu bezeichnende Kondensationsproduct von nachstehender Formel zu bereiten.



Als ich nun das salzsaure Salz des Lactamidins bei Gegenwart von Acetessigester mit Natronhydrat versetzte, trat sowohl in wässeriger, als in alkoholischer Lösung, selbst bei Verwendung von Natriumalkoholat statt des Hydrats, Entwicklung von Ammoniak auf, wodurch festgestellt war, dass sich das Lactamidin, analog dem Formamidin[1]), in Nitril und Ammoniak gespalten hatte.

Bemerkt sei noch, dass das Pyrimidin auch bei niederen Temperaturen darzustellen versucht wurde, aber ebenfalls zu negativen Resultaten führte.

Ich verwendete nun statt des Natriumhydrats Natriumacetat in absolut alkoholischer Lösung. Nach mehreren Tagen wurde vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt und die Lösung mit Aether versetzt. Es begann sich die Flüssigkeit zu trüben und nach kurzer Zeit hatten sich schöne warzenförmige Krystalle an der Gefässwandung abgesetzt. Es hatte sich jedoch, wie die Analyse zeigt, nicht das Pyrimidin, sondern das Lactamidinacetat gebildet.

Stickstoffbestimmung:

0,0729 gr Subst. gaben bei t = 16° C, B = 753 mm 12,2 C C N = 0,0140910 gr N = 19,32 gr N.

berechnet: 18,92 N
gefunden: 19,32 „

Einwirkung von Ammoniak auf Lactamidin.

Um zu versuchen, ob es vielleicht möglich sei, die Hydroxylgruppe des Lactamidins durch die Amidogruppe zu ersetzen, habe ich salzsaures Lactamidin mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 100° C erhitzt, erhielt aber im Gegentheil neben Salmiak Lactamid, wie die Analyse zeigt. Zur Reinigung wurde die vom Salmiak abfiltrirte Flüssigkeit mit Aether versetzt, abermals filtrirt und die ätherisch alkoholische Lösung verdampft. Der Rückstand schmolz, im Kapillarröhrchen erhitzt, bei 72° C.

[1]) Pinner, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 2846.

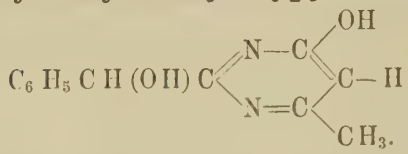
Stickstoffbestimmung:

0,1485 gr Subst. gaben bei t = 21° C, B = 749 mm, 21,4 C C N = 0,02400224 N = 16,16 % N.

berechnet: 15,75 % N.

gefunden: 16,16 % N.

Oxybenzylmethyloxypyrimidin.



Erfolgreicher, als beim Lactamidin, war der Versuch aus dem Mandelsäureamidin das entsprechende Pyrimidin darzustellen.

Zu der wässerigen Lösung eines Moleküls Mandelsäureamidinhydrochlorids gab ich ein Molekül Acetessigäther und die zur Freimachung des Amidins nöthige Menge zehnprocentiger Natronlauge. Es entstand eine Lösung, ohne dass Geruch nach Ammoniak auftrat. Nach kurzer Zeit begann sich die Flüssigkeit zu trüben und ein Haufwerk kleiner verfilzter Nadeln schied sich aus. Diese Abscheidung von Krystallen dauerte einige Stunden ununterbrochen fort.

Zur Reinigung wurden sie aus Amylalkohol, worin sie sich in der Wärme leicht lösen und beim Erkalten fast vollständig ausfallen, während das Harz gelöst bleibt, einige Male umkrystallisirt. Die mit Aether gewaschenen und bei 100° C getrockneten Krystalle stellen schöne Nadeln dar, sind unlöslich in Wasser, schwerlöslich in absolutem Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich leicht dagegen lösen sie sich in verdünntem Weingeist, heissem Amylalkohol, sowie sauren und alkalischen Flüssigkeiten.

Der Schmelzpunkt liegt bei 216° C.

Elementaranalyse:

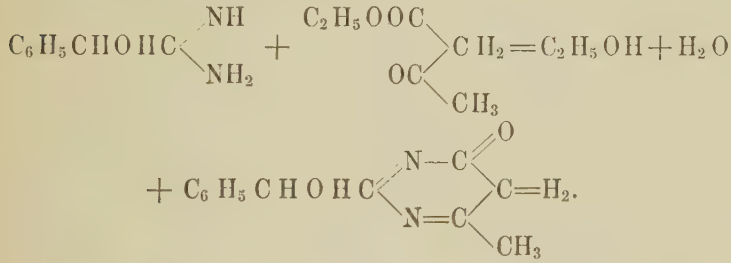
I. 0,1479 gr Subst. gaben 0,3612 gr CO_2 = 0,098509 gr C = 66,60 % C u. 0,0771 gr H_2O = 0,008566 H = 5,78 % H.

II. 0,0986 gr Subst. gaben bei t = 16° C, B = 763 mm 11,0 C C N = 0,0128766 gr N = 13,16 % N.

	Theorie.		Versuch.	
			I	II
C_{12}	144	= 66,67	66,60	
H_{12}	12	= 5,56	5,78	
O_2	32	= 14,81		
N_2	28	= 12,96		13,16
	216	100,00		

Die Substanz ist schwer verbrennlich!

Acetessigester reagirt also auch hier in der Weise, dass unter Austritt von Wasser und Alkohol, ein Kondensationsprodukt sich bildet, dessen Entstehung durch folgendes Bild veranschaulicht werden kann.



Hieraus entsteht durch molekulare Umlagerung das Pyrimidin.

Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Oxybenzylmethyloxypyrimidin.

In der Absicht, eine oder beide Hydroxylgruppen des Pyrimidins durch Chlor zu substituiren, behandelte ich das Oxybenzylmethyloxypyrimidin mit Phosphortrichlorid und zersetzte nach einiger Zeit den Ueberschuss des letzteren mit Wasser, dampfte ein und nahm den entstandenen Syrup in absolutem Alkohol auf. Aus diesem schieden sich auf Zusatz von Aether farblose mikroskopische Krystalle aus, die sich jedoch nur als das Hydrochlorid der Base erwiesen.

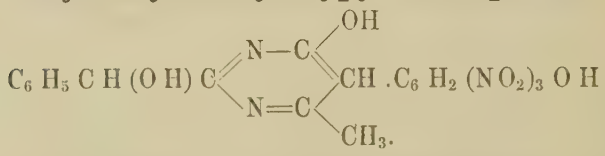
Salzsäurebestimmung:

0,1692 gr Subst. gaben 0,0938 Ag Cl = 0,023858 gr H Cl = 14,10 % H Cl

berechnet: 14,45 H Cl gefunden: 14,10 H Cl.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Benzol und Aether. Im Kapillarröhrchen erhitzt, wird es bei 212° C weich, um bei 217° C, unter vollständiger Zersetzung zu schmelzen.

Oxybenzylmethyloxypyrimidinpikrat.



Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen molekularer Mengen Oxybenzylmethyloxypyrimidin und Pikrinsäure, bemerkte ich keinerlei Reactionserscheinungen. Nachdem aber die Mischung einmal aufgekocht war, begann sich sofort ein aus gelben feinen Nadeln bestehender Niederschlag zu bilden und nach einigen Stunden war die ganze Flüssigkeit zu einem dünnen Krystallbrei erstarrt. Der voluminöse Niederschlag wurde an der Luftpumpe abgesogen, mit etwas Alkohol gewaschen, getrocknet und analysirt.

Stickstoffbestimmung:

0,0974 gr Subst. gaben bei t = 16° C, B = 768 mm, 12,9 CC N = 0,01520136 gr N = 15,60 % N.

berechnet: 15,73 N

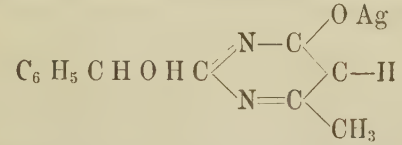
gefunden: 15,60 „

Es hatte sich also das pikrinsaure Salz des Pyrimidins von obiger Zusammensetzung gebildet Der Schmelzpunkt liegt bei 175° C.

Desgleichen suchte ich das Oxalat zu bereiten, erhielt jedoch die unverbundene Substanz. Auch gelang es mir nicht das Dichromat darzustellen. Während sich aus dem mit Salzsäure versetzten Pyrimidin auf Zusatz von Kaliumdichromat ein dunkles Harz ausschied, bekam ich aus dem reinen Hydro-

chlorid und Kaliumchromat nach einiger Zeit einen Körper, der sich als die freie Base erwies. Das Kaliumchromat hatte dem Pyrimidinhydrochlorid die Salzsäure entzogen und Dichromat gebildet, wodurch das freie Pyrimidin aus der Lösung ausfiel.

Oxybenzylmethyloxypyrimidinsilber.



Wie schon bemerkt, bilden die Pyrimidine auch Salze, in denen der Pyrimidinrest als Säure fungirt. Sie sind von besonderem Interesse, weil durch sie bewiesen wird, dass das Pyrimidin eine Hydroxylgruppe enthält. Zur Darstellung des Silbersalzes des Oxybenzylmethyloxypyrimidins brachte ich die Lösung desselben mit einer vollständig neutralen ammoniakalischen Silberlösung zusammen. Es entstand ein weisser Niederschlag, der in einem geringen Ueberschuss der Silberoxydlösung löslich ist. Es muss also Pyrimidin im Ueberschuss verwendet werden. Der Niederschlag wurde gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Er erwies sich als das erwartete Oxybenzylmethyloxypyrimidinsilber.

Es ist leicht löslich in Ammoniak und in Salpetersäure und sehr beständig.

Elementaranalyse:

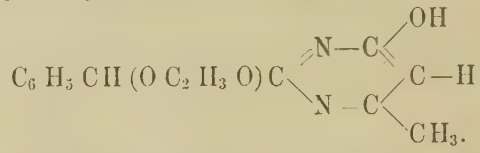
I. 0,1008 gr Subst. hinterliessen beim Glühen 0,0335 gr Ag = 33,23 % Ag.

II. 0,2292 gr Subst. gaben 0,3764 CO_2 = 0,102654 C = 44,78 % C u. 0,0742 gr H_2O = 0,008244 H = 3,59 % H

	Theorie.		Versuch.	
			I	II
C_{12}	144 =	44,58		44,73
H_{11}	11 =	3,40		3,59
O_2	32 =	9,91		
N_2	28 =	8,67		
Ag	108 =	33,44	33,23	
	323	100,00		

Auch die Darstellung der Kupfer, Nickel und Kobaltsalze wurde versucht, aber nur das unverbundene Pyrimidin erhalten.

Oxyacetylbenzylmethyloxypyrimidin.



Das aus Mandelsäureamidin und Acetessigäther erhaltene Oxybenzylmethyloxypyrimidin wurde mit Essigsäureanhydrid eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wurde durch Zusatz von absolutem Alkohol in Essigäther übergeführt, die Flüssigkeit verdunstet und der gelblich gefärbte Rückstand aus Amylalkohol wiederholt, bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisirt.

Das so erhaltene Product stellt mikroskopische Krystalle dar, die sich in Wasser, absolutem Alkohol, Benzol und Chloroform schwer lösen, leichter dagegen in verdünntem Alkohol und kochendem Amylalkohol löslich sind. Aus letzterem Lösungsmittel fallen sie beim Erkalten fast vollständig wieder aus.

Sie schmelzen bei 180° C.

Durch die Analyse erwies sich der neue Körper als ein Monacetylderivat des Oxybenzylmethyloxypyrimidins.

Elementaranalyse:

I. 0,2157 gr Subst. gaben 0,5124 gr CO_2 = 0,139745C 64,78 % C u. 0,1065 gr H_2O = 0,011833 H = 5,48 % H

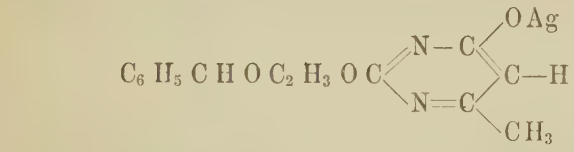
II. 0,1063 gr Subst. gaben bei t = 19° C, B = 773 mm, 9,9 C C N = 0,01157904 N = 10,89 % N.

	Theorie.		Versuch. I	Versuch. II
C_{14}	168	= 65,12	64,78	
H_{14}	14	= 5,43	5,48	
O_3	48	= 18,60		
N_2	28	= 10,85		10,89
	258	100,00		

Der Acetylrest konnte nun entweder die Hyderoxylgruppe resp. deren Wasserstoff des Pyrimidins oder den des Mandelsäurerestes ersetzt haben. Der hohe Schmelzpunkt der Substanz deutete auf letzteres. (Das Acetylderivat des Phenylmethyloxypyrimidins schmilzt bei 40—41° C, während der Schmelzpunkt des Phenylmethyloxypyrimidins bei 216° C liegt).

Noch mehr wird diese Annahme gestützt durch die Existenz des Silbersalzes.

Oxyacetylbenzylmethyloxypyrimidinsilber.



Die Verbindung obiger Zusammensetzung bereitete ich wie das schon beschriebene Silbersalz des Oxybenzylmethyloxypyrimidins. Es fiel allerdings hier auf Zusatz von neutraler ammoniakalischer Silberoxydlösung zur Pyrimidinlösung das Salz erst auf tropfenweisen Zusatz von verdünnter Salpetersäure aus.

Das so erhaltene Salz ist ein weisses amorphes Pulver, welches sehr leicht in ammoniakalischen und salpetersäurehaltigen Flüssigkeiten löslich ist.

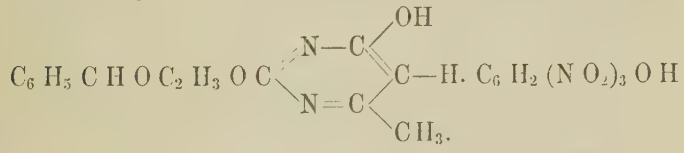
Im trocknen Zustand ist es sehr beständig.

Analyse:

0,0861 gr Subst. hinterliessen beim Glühen 0,0363 gr Ag = 30,54 % Ag.

berechnet:	29,58 Ag.
gefunden:	30,54 Ag.

Oxyacetylbenzylmethyloxypyrimidinpikrat.



Molekulare Mengen Oxybenzylmethyloxypyrimidin und Pikrinsäure wurden in wässerig-alkoholischer Lösung zusammengebracht. Die Flüssigkeit wurde bis auf ein kleines Volumen eingedampft. Beim Erkalten schieden sich wenige gelbe Krystalle aus, die unverbundene Pikrinsäure zu sein schienen. Sie wurden abfiltrirt und die Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols versetzt. Hierdurch krystallisirten alsdann reichliche feine Nadeln aus, die abfiltrirt, gewaschen und nach dem Trocknen bei 100° C analysirt wurden.

Im Kapillarröhrchen erhitzt, zersetzt sich das Salz bei 160° C unter Abscheidung von Kohle vollständig, während es schon früher dunkel wird.

Stickstoffbestimmung:

0,0786 gr Subst. gaben bei t = 24° C, B = 756 mm
10,0 CC N = 0,011153 gr N = 14,19 % N

berechnet: 14,37 N
gefunden: 14,19 N

Einwirkung von Acetylchlorid auf Oxybenzylmethyloxypyrimidin.

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Oxybenzylmethyloxypyrimidin wurde, wie bereits mitgetheilt, nur ein Monacetylderivat erhalten. In der Absicht, nun auch die Hydroxylgruppe des Pyrimidinringes zu acetyliren, liess ich Acetylchlorid bei 40—50° C mehrere Stunden auf Pyrimidin einwirken. Das überschüssige Acetylchlorid zersetzte ich durch absoluten Alkohol. Es entstand eine klare Lösung, aus der auf Zusatz von Aether ein Körper ausfiel, der nochmals in Alkohol gelöst und mit Aether ausgefällt wurde, um analysenrein zu sein. Er stellt mikroskopische Krystalle dar, die leicht in Wasser und in Alkohol sich lösen, unlöslich dagegen in Benzol und Aether sind. Der Körper erwies sich jedoch nur als das Hydrochlorid des mit Essigsäureanhydrid und Oxybenzylmethyloxypyrimidin erhaltenen Körpers.

Das Salz schmilzt bei 188° C.

Durch sechsstündige Einwirkung von Acetylchlorid im geschlossenen Rohr bei 100° C erhielt ich denselben Körper, der nur bedeutend stärker mit Harz verunreinigt war.

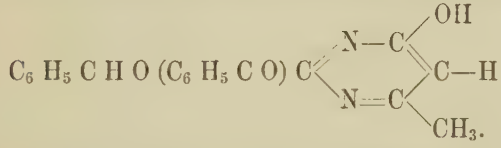
Analyse:

I. 0,0965 gr Subst. gaben 0,0466 gr Ag Cl = 0,011528 gr Cl = 11,94 % Cl.

II. 0, 0977 gr Subst. gaben bei t = 18° C, B = 757 mm 8,0 C C N = 0,092032 gr N = 9,42 % N.

	Theorie.		Versuch. I	II
C_{14}	168	= 57,05		
H_{15}	15	= 5,09		
O_3	48	= 16,30		
N_2	28	= 9,51		9,42
Cl	35,5	= 12,05	11,94	
	294,5	100,00		

Oxybenzoylbenzylmethyloxypyrimidin.



Zur Darstellung der Benzoylverbindung des Oxybenzylmethyloxypyrimidins wurde dasselbe mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid am Rückflusskühler erhitzt. Als die Mischung eben zum Sieden gekommen war, vollzog sich die Reaktion unter stürmischer Gasentwicklung und Schwärzung der Masse.

Das überschüssige Benzoylchlorid wurde durch Kochen mit absolutem Alkohol in Benzoesäureester übergeführt und schied sich der grösste Theil der Benzoylverbindung des Pyrimidins aus dieser Lösung beim Erkalten aus. Der in Alkohol noch gelöste Theil konnte durch Aether vollständig ausgefüllt werden.

Aus Eisessig einige Male umkrystallisirt, stellt die Substanz verfilzte kleine Nädelchen dar, die sehr schwer in allen

gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich sind. Nur etwa 50 %iger Alkohol löst die Verbindung in der Siedehitze ziemlich leicht und wird sie aus dieser Lösung durch das mehrfache Volumen Wasser vollständig wieder ausgefüllt.

Im Kapillarröhrchen erhitzt, schwärzt sich der Körper bei 238° C und schmilzt bei 240° C. Durch die Analyse erwies er sich als das Hydrochlorid der Benzoylverbindung des Oxybenzylmethyloxypyrimidins.

Analyse:

I. 0,1270 gr Subst. gaben 0,0486 Ag Cl. = 0,012016 Cl = 9,46 % Cl.

II. 0,0963 gr Subst. gaben bei t = 17° C, B = 762 mm 7,2 C C N = 0,00837864 N = 8,70 % N.

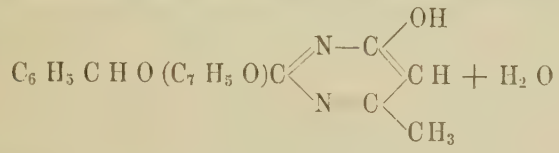
III. 0,1054 gr Subst. gaben bei t 20° C, B = 755 mm 7,9 C C N = 0,0897756 gr N = 8,51 % N.

	Theorie.		Versuch.		
			I	II	III
C_{19}	228	63,96			
H_{17}	17	4,77			
O_3	48	= 13,46			
N_2	28	= 7,85		8,70	8,51
Cl	35,5	= 9,96	9,46		
	356,5	100,00			

Die schlecht stimmenden Zahlen der Analysen sind auf eine Verunreinigung des Chlorhydrates mit der freien Base zurückzuführen. Durch Umkrystallisiren kann der Körper hiervon nicht gereinigt werden, da bei diesen Operationen aus dem Salz stets etwas Salzsäure abgespalten zu werden scheint.

Zur Darstellung der freien Base wurde die alkoholische Lösung des Hydrochlorids mit der berechneten Menge Natronlauge versetzt, das Kochsalz abfiltrirt, die Lösung zur Trockne verdampft und der Verdampfungsrückstand mit Amylalkohol ausgekocht. Aus dieser Lösung schied sich auf Zusatz von Aether ein Körper aus, der in Wasser und Alkohol schwer

löslich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 205—208° C und scheint ihm nach der Analyse die Zusammensetzung



zuzukommen

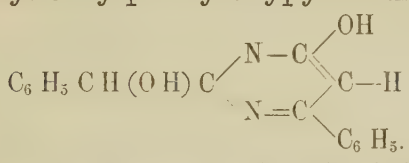
Analyse:

0,1100 gr Subst. gaben 0,2729 gr CO_2 = 0,074427 C = 67,66 % C u. 0,0525 H_2O = 0,005833 H = 5,30 % H.

	Theorie.		Versuch.
C_{19}	228 =	67,46	67,66
H_{18}	18 =	5,33	5,30
O_4	64 =	18,93	
N_2	28 =	8,28	
	338	100,00	

Die Substanz ist schwer verbrennlich!

Oxybenzylphenyloxypyrimidin.



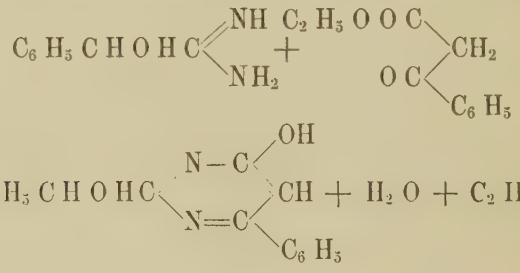
Ausser dem beschriebenen Oxybenzylmethyloxypyrimidin habe ich das entsprechende Derivat der aromatischen Reihe durch Einwirkung von Benzoylessigester statt Acetessigester auf das entsprechende Amidin dargestellt.

Zu einer wässerigen Lösung von salzsaurem Mandelsäureamidin wurde eine molekulare Menge Benzoylessigäther gesetzt und darauf die zur Freimachung des Amidins nöthige Menge zehnprocentiger Natronlauge hinzugefügt. Es schied sich an der Oberfläche eine gelbe Oelschicht ab, die durch öfteres Schütteln sich zum Theil mit der Wasserschicht vermischte. Nach längerer Zeit hatte sich eine dunkle verharzte feste Masse ausgeschieden. Sie wurde aus Eisessig einige Male

umkrystallisirt und stellte nach dem Trocknen verfilzte dünne Nadeln dar, die schwer in Wasser und Benzol löslich sind, sich dagegen leicht in heissem Amylalkohol, Alkohol und siedendem Eisessig, sowie sauren und alkalischen Flüssigkeiten lösen.

Im Kapillarröhrchen erhitzt, wird die Substanz bei 212° C weich, um bei 218° C vollständig geschmolzen zu sein.

Durch die Analyse erwies sie sich als das erwartete Oxybenzylphenyloxypyrimidin und wird der chemische Vorgang durch nachstehende Gleichung wiedergegeben.



Elementaranalyse:

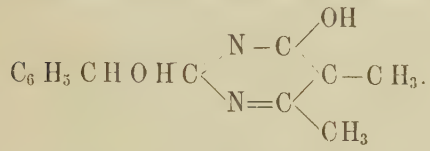
I. 0,2309 gr Subst. gaben 0,6146 CO_2 = 0,167618 gr C — 72,59 % C und 0,1082 H_2O = 0,012022 H = 5,20 % H.

II. 0,0942 gr Subst. gaben bei t = 21° C, B — 756 mm 8,5 CC N = 0,00962455 gr N = 10,21 % N.

	Theorie.		Versuch.	
			I	II
C_{17}	204 =	73,38	72,59	
H_{14}	14 =	5,04	5,20	
O_2	32	11,51		
N_2	28 =	10,07		10,21
	278	100,00		

Die Substanz hinterlässt bei der Verbrennung schwer verbrennliche graphitartige Kohle.

Oxybenzyldimethyloxypyrimidin.



Zur Darstellung der dem Oxybenzylmethyloxypyrimidin homologen Verbindung liess ich statt des Acetessigesters den Methylacetessigester auf das Mandelsäureamidin einwirken.

Nur wurden hier molekulare Mengen des Amidinhydrochlorids und Methylacetessigesters in absolut alkoholischer Lösung mit der zur Freimachung des Amidins berechneten Menge Natriumäthylatlösung versetzt. Das ausgefallene Kochsalz wurde abfiltrirt, das Filtrat verdunstet und die stark verharzte teigartige Masse wiederholt mit Benzol ausgekocht und heiss filtrirt. Aus dieser Lösung schied sich zum Theil schon auf dem Filter ein Körper in glänzenden gelblichen Schuppen aus, dessen Schmelzpunkt nach nochmaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel bei 138° C lag, während das gleichzeitig mit in Lösung gegangene Harz im Benzol gelöst blieb.

Durch die Analyse erwies sich dieser Körper jedoch nicht als das erwartete Kondensationsproduct, sondern es stimmen die gefundenen Zahlen am besten auf Mandelsäureamid.

Allerdings liegt der Schmelzpunkt des Mandelsäureamids bei 132° C und sollte man erwarten, dass der vorliegende Körper, der sich sowohl durch sein gelbliches Aussehen, als auch durch die Analyse als nicht ganz reines Mandelsäureamid erwies, unter 132° C flüssig würde.

Es sei noch bemerkt, dass die procentischen Zusammensetzungen des Mandelsäureamids und des Salzes des Methylacetessigäthers mit Mandelsäureamidin nahe zusammen liegen und dass die gefundenen Zahlen zwischen beiden, allerdings näher zum Amid, stehen. Dass jedoch ein Phenyloxyacetamidinmethylacetessigäther nicht vorlag, wurde dadurch bewie-

sen, dass die Substanz, mit Mineralsäure behandelt, keinerlei Geruch von Methylacetessigäther entwickelte.

Elementaranalyse:

I. 0,1175 gr Subst. gaben 0,2701 gr CO_2 = 0,073663 gr C = 62,69 % C und 0,0677 gr H_2O = 0,007522 H = 6,40 % H.

II. 0,1074 gr Subst. gaben bei t = 12° C, B = 748 mm 8,8 C C N = 0,01027928 gr N = 9,58 % N.

	Theorie.		Versuch.	
			I	II
C_8	96 =	63,57	62,69	
H_9	9 =	5,96	6,40	
O_2	32 =	21,19		
N	14 =	9,28		9,58
	151	100,00		

Wie bereits besprochen, wurde die mit Methylacetessigäther und Mandelsäureamidin erhaltene teigartige Masse in Benzol gelöst und schied sich aus demselben in der Kälte das soeben beschriebene Mandelsäureamid aus.

Das Filtrat hiervon nun wurde mit Petroleumäther versetzt. Dadurch fiel eine gelbe, verharzte flockige Masse aus, in der sich nach mehreren Stunden glänzende Krystalle erkennen liessen. Diese Masse nun wurde abfiltrirt und in siedendem Eisessig gelöst. Beim Erkalten krystallisirten sternförmig gruppirte, glänzende Nadeln aus, während das Harz gelöst blieb. Die Krystalle wurden nach nochmaligem Umkrystallisiren über Natronhydrat und Schwefelsäure getrocknet. Durch die Analyse stellte sich dieser Körper als das Acetat des Oxybenzyldimethyloxypyrimidins heraus.

Stickstoffbestimmung:

0,0910 gr Subst. gaben bei t = 16° C, B = 757 mm 7,8 C C N = 0,00905814 gr. N = 9,95 % N.

berechnet: 9,65 % N.

gefunden: 9,95 % N.

Dieses Acetat verliert beim Trocknen bei 100° C langsam seine Essigsäure, unter gleichzeitigem Zerfall seiner Krystallform. Es stellt so ein amorphes weisses Pulver dar, das in Wasser, Alkohol, Benzol und Eisessig löslich ist und bei 155° C schmilzt und sich durch die Analyse als die freie Base, das Oxybenzyldimenthyloxypyrimidin von obenstehender Zusammensetzung erwies.

Elementaranalyse:

I. 0,1060 gr Subst. gaben 0,2610 gr CO_2 = 0,071181 C = 67,15 % C und 0,0635 gr H_2O = 0,007055 H = 6,93 % H.

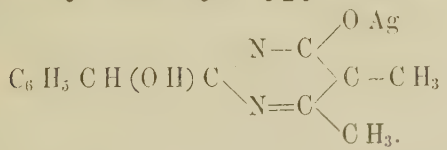
II. 0,1067 gr Subst gaben bei t = 20° C, B = 754 mm 12,0 C C N = 0,0136188 gr N = 12,76 % N.

	Theorie.		Versuch.	
			I	II
C_{13}	156	= 67,83	67,15	
H_{14}	14	= 6,09	6,93	
O_2	32	= 13,91		
N_2	28	= 12,17		12,76
	230	100,00		

Die Substanz ist schwer verbrennlich!

Zur Feststellung, dass auch in dieser Verbindung im Pyrimidinkern eine Hydroxylgruppe vorhanden ist, wurde die Silberverbindung derselben dargestellt.

Oxybenzyldimethyloxypyrimidinsilber.



Setzt man zu einer wässerigen Lösung des Oxybenzyldimethyloxypyrimidins vorsichtig neutrale ammoniakalische Silberoxydlösung, so entsteht ein schaumiger weisser Niederschlag. Wenige Tropfen Silberoxydlösung im Ueberschuss genügen das Silbersalz aufzulösen.

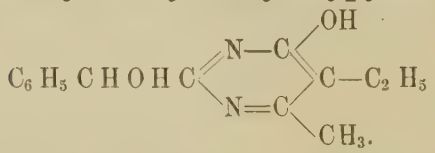
Dieser Niederschlag wurde durch Dekantiren gewaschen und an der Luftpumpe abgesogen. Der feuchte Niederschlag ist gallertartig und lässt sich auf dem Filter nicht mehr auswaschen. Ueber Schwefelsäure getrocknet, bildet er ein amorphes Pulver, was sich leicht in Ammoniak und in Salpetersäure löst.

Analyse:

0,0770 gr Subst. hinterliessen beim Glühen 0,0249 gr Ag = 32,33 % Ag.

berechnet: 32,05 Ag gefunden: 32,33 Ag.

Oxybenzylmethylaethyloxypyrimidin.



Molekulare Mengen Aethylacetessigesters, salzsauren Mandelsäureamidins und Natronhydrats wurden in wässeriger Lösung zusammengebracht. Es schied sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein gelbes Oel ab, was durch häufiges Schütteln mit der Wasserschicht theilweise emulgirt wurde.

Nach längerer Zeit hatte sich in der Flüssigkeit eine verharzte gelbe blätterige Masse ausgeschieden, die mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet und mit Benzol ausgekocht wurde. Es hinterblieb ein in Benzol sehr schwer löslicher Körper, welcher sich durch sein Aussehen, den Schmelzpunkt und durch die Analyse als identisch mit dem bei der Darstellung des Oxybenzyldimethyloxypyrimidins beschriebenen Nebenprodukt, dem Mandelsäureamid, erwies.

Stickstoffbestimmung:

0,0951 gr Subst. gaben bei t = 20° C, B = 761 mm 7,6 C C N = 0,00870732 gr N 9,05 % N.

berechnet: 9,28 N gefunden: 9,05 N.

Im Benzol hatte sich ein Theil des eben erwähnten Mandelsäureamids mit gelöst. Beim Erkalten krystallisirte es vollständig aus, neben Spuren eines andern Körpers. Das Filtrat

hiervon wurde mit Petroleumäther versetzt, wodurch nach und nach feine Nädelchen auskrystallisirten, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Benzol-Petroleumäther bei 148 —152° C schmelzen.

Der Aethylacetessigäther hatte, wie die Analyse zeigt, wie der Methylacetessigäther auf das Amidin eingewirkt und das Oxybenzylmethyläthyloxypyrimidin gebildet.

Analyse:

0,0803 gr Subst. gaben 0,2032 CO_2 = 0,055418 C = 69,01 % C u. 0,0495 gr H_2O 0,005500 H = 6,85 % H.

	Theorie.		Versuch.
C_{14}	168 =	68,85	69,01
H_{16}	16 =	6,56	6,85
O_2	32 =	13,11	
N_2	28 =	11,48	
	244	100,00	

Einwirkung von Cyanacetessigester auf Mandelsäureamidin.

Um zu dem Nitril und der Carbonsäure des Oxybenzylmethyloxypyrimidins zu gelangen, liess ich den Cyanacetessigäther auf das Amidin einwirken. Jenen bereitete ich nach den Angaben von Alb. Hallier und Held[1]) und will ich die Darstellung desselben, vom Cyanessigäther ausgehend, in kurzen Zügen wiedergeben.

In ein gekühltes Gemisch von 23 Gewth. Cyanessigäther, der mit dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols verdünnt war, wurde eine aus 4,6 Theilen Natrium bereitete Alkoholatlösung eingetragen. Zu dem so entstandenen Natriumcyanessigäther wurden direkt 8 Theile Acetylchlorid, die mit 20 Theilen absolutem Aether verdünnt waren, gesetzt. Das Gemisch wurde auf dem Dampfbade verdunstet, in Wasser aufgenommen und mit einigen Tropfen Sodalösung versetzt. Aus dieser Lösung, welche den Cyanacetessigäther als das Natriumsalz enthielt, wurde der überschüssige Cyanessigäther mit Aether extrahirt.

[1]) Compt. rend. 105, 115 –117.

Aus der wässerigen Schicht wurde durch Schwefelsäure der Cyanacetessigäther frei gemacht und mit Aether so oft ausgeschüttelt, bis die Wasserschicht durch Eisenchlorid nicht mehr roth gefärbt wurde.

Diese ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium entwässert und nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum destillirt. Es geht alsdann bei einer Tension von 15—20 mm der Cyanacetessigäther bei 119—120° C als eine farblose Flüssigkeit über.

In einer Kältemischung erstarrt sie zu langen seideglänzenden Nadeln, die bei 26° C schmelzen. Die Ausbeute war eine befriedigende, beispielsweise erhielt ich aus 23 gr in Angriff genommenen Cyanessigäthers 17 gr Cyanacetessigäther.

Bemerkt sei noch, dass der Cyanacetessigäther auch bei einem höheren Druck noch vollständig unzersetzt destillirt werden kann. So konnte ich bei einer Darstellung nur ein Vacuum von 50 mm herstellen und erhielt ein bei 138—139° C übergehendes Product, was genau dasselbe Aussehen und dieselben Eigenschaften hatte, wie ein bei 120° C destillirtes.

Molekulare Mengen dieses Cyanacetessigäthers und salzsauren Mandelsäureamidins brachte ich in alkoholischer Lösung zusammen und setzte die berechnete Menge alkoholische Kalilauge zu.

Nach einigen Tagen wurde das ausgefallene Kochsalz abfiltrirt und das Filtrat mit dem mehrfachen Volumen Aether versetzt. Es entstand ein flockiger Niederschlag, der nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Amylalkohol als schöne glänzende weisse Nadeln erschien, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und bei 248° C unter vollständiger Zersetzung schmelzen.

Die Analyse ergab, dass sie nichts anders waren, als das Kaliumsalz des Cyanacetessigäthers.

Analyse:

I. 0,0885 gr Subst. gaben 0,0383 gr $K_2 S O_4$ = 0,017169 K = 19,40 % K.

II. 0,0883 gr Subst. gaben bei t = 13° C, B = 752 mm 5,6 C C N = 0,0065475 gr N = 7,41 % N.

	Theorie.		Versuch.	
			I	II
K	39 =	20,21	19,40	
C_7	84 =	43,52		
H_8	8 =	4,15		
N	14 =	7,25		7,41
O_3	48 =	24,87		
	193	100,00		

Durch weiteren Zusatz von Kalilauge konnte aller Cyanacetessigäther als Kaliumcyanacetessigäther wieder gewonnen werden.

Dieser Misserfolg konnte seinen Grund in der leichten Zersetzbarkeit des von mir gewählten Amidins haben. Ich habe deshalb, um zu einem Cyanpyrimidin zu gelangen, das Benzamidin auf den Cyanacetessigäther reagiren lassen, allein hierbei habe ich auch das erstrebte Ziel nicht zu erlangen vermocht.

Es bildete sich lediglich das Salz, des wie eine kräftige Säure wirkenden Cyanacetessigesters, der

Benzamidincyanacetessigäther.

$C_7 H_8 N_2 . C_7 H_9 O_3 N$.

Zu einer ziemlich konzentrirten wässerigen Benzamidinhydrochloridlösung wurde eine äquimolekulare Menge Cyanacetessigester und hierauf die zur Freimachung des Amidins erforderliche Menge Natronlauge gesetzt. Es entstand eine klare Lösung, ohne dass sich Geruch nach Ammoniak entwickelte. Nach eintägigem Stehen krystallisirte beim Oeffnen des Gefässes das oben genannte Salz plötzlich aus.

Das so erhaltene Product stellt durchsichtige Krystalle vor, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen, in Aether unlöslich sind und bei 130° C schmelzen.

Setzt man Cyanacetessigäther zu einer absolut alkoholischen Lösung von freiem Benzamidin, so fällt auf Zusatz

von Aether das Salz in schönen, aus kleinen flachen Nadeln bestehenden Warzen. Es zeigt dieselben Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt, wie der aus wässeriger Lösung erhaltene Körper.

Elementaranalyse:

I. 0,2033 gr Subst. gaben 0,4527 gr $CO_2 = 0{,}123463$ C = 60,73 % C u. 0,1202 gr $H_2O = 0{,}013355$ H = 6,56 % H.

II. 0,1018 gr Subst. gaben bei t = 22° C, B = 764 mm 14,0 C C N = 0,015946 gr N = 15,66 % N.

	Theorie.		Versuch.	
			I	II
C_{14}	168	= 61,09	60,73	
H_{17}	17	= 6,18	6,56	
O_3	48	= 17,46		
N_3	42	= 15,27		15,66
	275	100,00		

Der experimentelle Theil der vorliegenden Arbeit ist in der Zeit von Beginn des Sommer-Semesters 1888 bis zur Mitte des darauf folgenden Winter-Semesters, im chemischen Laboratorium der Königlichen thierärztlichen Hochschule zu Berlin auf Anregung des Herrn Prof. Dr. A. Pinner ausgeführt worden.

Es ist mir eine willkommene Gelegenheit, diesem meinem Hochverehrten Lehrer für die unausgesetzte freundliche Theilnahme und Unterstützung, welche er mir bei dem Studium der organischen Chemie und besonders bei der Ausführung der vorliegenden Untersuchung zu Theil werden liess, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Berlin, 23. Februar 1889.

Friedrich Eschbaum.

VITA.

Natus sum Friedericus Eschbaum Vesaliae superioris, quod est oppidum ad Rheni ripas situm, anno hujus saeculi LXI die XV mensis Augustii patre Joseph, qui ibi munere medici fungebatur sed — heu! — iam quattuor abhinc annis vita decessit, relinquens usque adhuc matrem carissimam Barbaram e gente Kirchgaesser.

Primordiis litterarum privatim imbutus, annum duodecimum agens primum Moguntiaci, deinde Baudobricae operam litteris, quas dicunt humaniores, navavi. A. LXXX scientiae et arti pharmaceuticae me dedi, cui sex per annos incubui. A. LXXXVI Berolinum veni et civibus Almae matris Friedericae Guilelmae adscriptus sum. Studiis me dedi chemicis, physicis et botanicis, scholisque interfui virorum illustratissimorum et clarissimorum, E. du Bois-Reymond, Christiani †, Eichler †, B. Fischer, Gabriel, Garcke, A. G. de Hofmann, Pinner, Tiemann, Tschirch, Will. Quibus praeceptoribus omnibus, tum praesertim Pinnero, qui me summa liberalitate atque humanitate adjuvavit, gratias, quam maximas ago, semperque habebo.